جامعة ديالى

كلية التربية للعلوم الصرفة

قسم الكيمياء

الكيمياء العضوية (المرحلة الثالثة)

آيون الكاربون السالب

مدرس المادة

طارق الحمداني

آيون الكربون السالب :-

هي ايونات الكربون السالبة وتتكون خلال الكسر (الانفصام) غير المتجانس للرابطة التساهمية في المركبات العضوية.وتتكون ايونات الكاربانيون عند تفاعل الكربوهيدرات مع قواعد قوية أو اثناء تفاعلها مع بعض الفلزات

يتطلب تفاعل الهيدروكربون مع القاعدة القوية ان تكون قوة القاعدة المستخدمة مساوية او اكبر من قوة الكربانيون المتكون

$$R_3C{-}H + B: \longrightarrow R_3C^{\ominus} + BH^{\oplus}$$

الأستقرارية لآيون الكاربون السالب :-

هناك عدد من الصفات التركيبية في R-H التي تعزز من سهولة إزالة H بواسطة **القواعد من خلال جعله** أكثر حامضية ، كما وأن هناك عدد من الصفات التي تعمل على إستقرار الآيون السالب $R^{\ominus}$ الناتج ومن أهم الصفات التي تعمل على إستقرار أيون الكاربون السالب (الكاربأنيون) وهي كما يلي :-

1- زيادة الصفة S على ذرة كاربون الكاربأنيون :- إن هذا التأثير يلاحظ من خلال زيادة حامضية ذرات الهيدروجين حسب التسلسل الآتي

$$\underset{SP}{HC{\equiv}CH} > \underset{SP^2}{H_2C{=}CH_2} > \underset{SP^3}{H_3C{-}CH_3}$$

إن الأوربيتالات S هي اقرب الى النواة من الأوربيتالات المقابلة P وفي مستوى طاقة أقل وهذا الفرق ينتقل الى الأوربيتالات الهجينة الناتجة عن دمجها سوية لذلك فان المزدوج الألكتروني في الأوربيتال SP يكون منجذبا بصورة أقوى وأقرب نحو ذرة الكربون مقارنة بالمزدوج الألكتروني في أي من الأوربيتال SP^2 أو SP^3 (زيادة كهروسالبية ذرة الكربون فعليا) ان هذا يعمل على جعل ذرة الهيدروجين أسهل للفقدان وبدون مزدوجها الألكتروني (حامضية أكثر) ويعمل أيضا على أستقرار أبون الكاربون السالب لذلك فأن استقرار الكارون السالب تنازليا

$$HC{\equiv}C^{\ominus} > H_2C{=}CH^{\ominus} > H_3C{-}CH_2^{\ominus}$$

2- تأثيرات الحث الألكتروني الساحب :-

وجد أن قيمة pka = 28 للمركب CHF_3 اما للمركب $CH(CF_3)_3$ pka =11 وللميثان CH_4 pka = 43 وسبب هذا الأختلاف يعود الى الحث الألكتروني الساحب والقوي جدا لذرات الفلور التي تؤدي الى جعل ذرات الهيدروجين أكثر حامضية وتؤدي أيضا الى أستقرار آيون الكربون السالب $\overset{\ominus}{C}F_3$ ، $\overset{\ominus}{C}(CF_3)_3$ عبر السحب الألكتروني ، أن تأثير السحب الألكتروني في $CH(CF_3)_3$ اكثر بسبب إسهام تسع ذرات F مقارنة بثلاث ذرات في CHF_3

$$CH(CF_3)_3 > CHF_3$$

أما تسلسل أستقرارية الكاربأنيون لمجاميع الألكيل تنازليا

$$\overset{\ominus}{C}H_3 > R\overset{\ominus}{C}H_2 \;(1^o) > R_2\overset{\ominus}{C}H \;(2^o) > R_3\overset{\ominus}{C} \;(3^o)$$

ان مجاميع الألكيل المعوضة تعمل على تقليل أستقرارية الكاربأنيون لأنها مجاميع دافع للألكترونات

3- تعاقب المزدوج الألكتروني المنفرد للكاربأنيون مع آصرة غير مشبعة :-

ان هذا التأثير هو من أكثر صفات الأستقرار شيوعا كما موضح في أدناه

PKa

$CH_2(H)-C\equiv N \xrightarrow{B:} [\overset{\ominus}{C}H_2-C\equiv N \leftrightarrow CH_2=C=\overset{\ominus}{N}]$ 25

$CH_2(H)-C(CH_3)=O \xrightarrow{B:} [\overset{\ominus}{C}H_2-C(CH_3)=O \leftrightarrow CH_2=C(CH_3)-\overset{\ominus}{O}]$ 20

$CH_2(H)-\overset{\oplus}{N}(=O)-\overset{\ominus}{O} \xrightarrow{B:} [\overset{\ominus}{C}H_2-\overset{\oplus}{N}(=O)-\overset{\ominus}{O} \leftrightarrow CH_2=\overset{\oplus}{N}(\overset{\ominus}{O})-\overset{\ominus}{O}]$ 11

ومما تجدر الأشارة اليه ومن خلال ملاحظتنا لقيم pka يكون تسلسل حامضية المركبات أعلاه تنازليا $CH_3NO_2 > CH_3COCH_3 > CH_3CN$ نرى في كل حالة من الحالات الثلاث السابقة هناك تأثير حث الكتروني ساحب يزيد من حامضية الهيدروجينات على ذرات الكاربأنيون البادئة بالتكون والآيون السالب (الكاربأنيون) مستقر من خلال لاموضعية الشحنة السالبة وهو الأكثر أهمية وبصورة عامة فأن مجموعة $-NO_2$ هي أكثر المجاميع الساحبة قوة ثم $-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-$ وأخيرا $-C\equiv N$ ولقد وجد أيضا أن قوة $CH(CN)_3$ و $CH(NO_2)_3$ كحوامض في الماء مماثلة الى قوة HCl , HNO_3

وأن مجموعة الكاربوكسيلات مثل $-COOEt$ هي أقل تاثيرا على أستقرار الكاربأنيون من مجموعة $-CO$ في الألديهايدات والكيتونات بسبب قابلية الدفع الألكتروني التعاقبي للمزدوجات الألكترونية المنفردة على أوكسجين مجموعة EtO

$CH_2(H)-C(OEt)=O \overset{B:}{\rightleftharpoons} [\overset{\ominus}{C}H_2-C(OEt)=O \leftrightarrow CH_2=C(OEt)-\overset{\ominus}{O}] + BH$

Ester

PKa=24

تسلسل حامضية المركبات التالية تنازليا

$$CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}CH_2\overset{O}{\overset{\|}{C}}CH_3 > CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}CH_2\overset{O}{\overset{\|}{C}}OEt > EtO-\overset{O}{\overset{\|}{C}}CH_2\overset{O}{\overset{\|}{C}}OEt$$

pentane-2,4-dione

وتسلسل أستقرارية آيون الكاربانيون تنازليا يكون

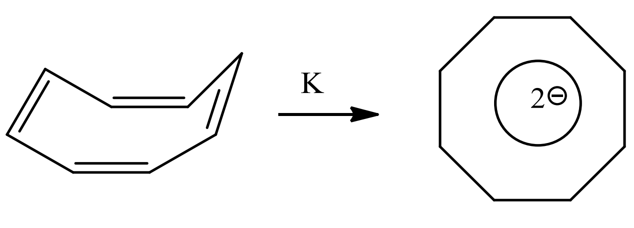
$$CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}\overset{\ominus}{C}H\overset{O}{\overset{\|}{C}}CH_3 > CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}\overset{\ominus}{C}H\overset{O}{\overset{\|}{C}}OEt > OEt\overset{O}{\overset{\|}{C}}\overset{\ominus}{C}H\overset{O}{\overset{\|}{C}}OEt$$

4- عبر الأرومة :-

أن هذا التأثير يلآحظ في السايكلوبنتاداايين Cyclopentadiene الذي له قيمة pka = 14.5 مقارنة بالقيمة pka =37 لآيون السايكلوبنتادانينيل Cyclopentadienyl anion السالب له نظام 6π الكترون لاموضعي أي بمعنى له نظام هيوكل (4n+2) حيث n =1 بمعنى له صفات أستقرار شبه أروماتية أي يكون مستقر عبر الظاهرة الأروماتية كما مبين في أدناه

B :
$\overset{\oplus}{BH}$ +

ومن الممكن أيضا إزالة بروتونين من سايكلوأوكتاتترايين Cyclooctatetraene غير المستوي وغير الأروماتي عند معاملته بالصوديوم وتحويله الى ملح متأين متبلور لثنائي الآيون السالب Cyclooctatetraenyl dianion وأيضا هذا هو نظام الكترونات هيوكل 4n+2 (n= 2) ويظهر صفات شبه اروماتية ومستقر عبر الأروماتية



8πe

10πe

كيموفراغية آيون الكاربأنيون :-

ان آيون الكاربون السالب البسيط $R_3C^{\ominus}$ يمكن أن يتخذ توزيعا فراغيا هرميا SP^3 أو مستويا SP^2 ويمكن تطبيق المثال التالي :-

SP^3 هو $R\,R'\,R''C^{\ominus}\,M^{\oplus}$

أما SP^2 هو $[PhCO\overset{\ominus}{C}H\,Me]\,M^{\oplus}$ كاربأنيونات لها معوضات قادرة على التعاقب اللاموضعي للمزدوج الألكتروني ستكون بحكم الظروف مستوية SP^2 لكي تسمح بأكبر تشابك ممكن بين الأوربيتال P وأوربيتالات المجموعة المعوضة

تفاعلات آيونات الكاربون السالبة (الكاربأنيونات) :-

تدخل آيونات الكاربون السالبة التفاعلات الرئيسية الآتية :-

1- الأضافة Additio
2- الأنتزاع Elemenation
3- الأزاحة SN
4- إعادة الترتب Rearrangement

1- الأضافة :- وهي إضاف آيون الكاربون السالب الى مجموعة الكاربونيل C=O وهناك عدة تفاعلات من هذا النوع أهمها مايلي :-

a) - تفاعل ألدول :- وفي هذا التفاعل يضاف آيون الكربون السالب المتكون بفعل القاعدة (OH) على ذرة ألفا هيدروجين α-H جزيئة مركب كاربونيل الى كاربون الكاربونيل أخرى حيث يتكون مركب β- هيدروكسي كاربونيل β- hydroxyl carbonyl

$$2CH_3CHO \xrightarrow[-H]{OH^{\ominus}} CH_3CH(OH)CH_2CHO$$

Mech/

$$H-CH_2-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-H \xrightarrow[-H_2O]{OH^{\ominus}} \overset{\ominus}{C}H_2-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-H \longleftrightarrow H_2C=\overset{O^{\ominus}}{\overset{|}{C}}-H$$

$$CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}H + \overset{\ominus}{C}H_2-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-H \longrightarrow CH_3\overset{O^{\ominus}}{\overset{|}{C}}H-CH_2\overset{O}{\overset{\|}{C}}H \xrightarrow{H_2O} CH_3\overset{OH}{\overset{|}{C}}H-CH_2\overset{O}{\overset{\|}{C}}H$$



تكاثف الدول المتقاطع Crossed aldol حيث يكون لدى كل الألديهايدات (او مركبات كاربونيل اخرى ملائمة) ذرات H-α حيث يحتمل تكون مزيج من أكثر من ناتج واحد

$$PhCHO + CH_3CHO \xrightarrow{\overset{\ominus}{OH}} PhCH(OH)CH_2CHO + CH_3CH(OH)CH_2CHO$$

b- نترو الكانات :- يتضمن إضافة آيونات كاربون سالبة والمشتقة من مركبات نترو اليفاتية مثل نترو ميثان nitromethane الى الألديهايدات والكيتونات

$$CH_3NO_2 + CH_3CHO \underset{}{\overset{\overset{\ominus}{OH}}{\rightleftharpoons}} CH_3CH(OH)CH_2NO_2$$

$$H{-}CH_2{-}NO_2 \underset{}{\overset{\overset{\ominus}{OH}}{\rightleftharpoons}} \overset{\ominus}{C}H_2{-}\overset{\oplus}{N}(=O){-}O^{\ominus} \longleftrightarrow CH_2{=}\overset{\oplus}{N}(O^{\ominus})_2$$

$$CH_3C(=O)H + \overset{\ominus}{C}H_2NO_2 \longrightarrow CH_3C(O^{-})(H){-}CH_2NO_2 \xrightarrow{H_2O} CH_3CH(OH)CH_2NO_2$$

c- تفاعل بيركن :- يتكون الكاربأنيون في هذا التفاعل بأزالة ذرة الفا هيدروجين من جزيئة أنهدريد حامض acid anhydride بواسطة قاعدة والقاعدة المستخدمة هي الآيون السالب للحامض المقابل للأنهدريد يضاف الكاربأنيون الى كاربون كاربونيل لألديهايد اروماتي والناتج هو حامض الفا ، بيتا غير المشبع ولنأخذ المثال تحضير حامض 3- فنيل بروبينوك 3-Phenylpropenoic acid

$$(CH_3CO)_2O + PhCHO \overset{MeCO_2^-}{\rightleftharpoons} PhCH{=}CHCO_2H$$

$$H{-}CH_2{-}C(=O){-}OCCH_3(=O) \underset{-MeCO_2H}{\overset{MeCO_2^-}{\rightleftharpoons}} \overset{\ominus}{C}H_2{-}C(=O){-}OCOCH_3 \longleftrightarrow CH_2{=}C(O^{\ominus}){-}OCOCH_3$$

$$PhC(=O)H + \overset{\ominus}{C}H_2{-}C(=O){-}OCOCH_3 \longrightarrow PhCH(O^{\ominus}){-}CH_2C(=O){-}OCCH_3(=O) \xrightarrow{+HOH}$$

$$PhCH(OH){-}CH_2C(=O){-}OCCH_3(=O) \xrightarrow[heat]{-H_2O} PhCH{=}CHCOCCH_3 \xrightarrow{+H_2O} PhCH{=}CHCO_2H + CH_3CO_2H$$



d- تكاثف استر كلايسن :- في هذا التفاعل يضاف الكاربأنيون المشتق من أستر يحتوي على ألفا هيدروجين بفعل القاعدة الى ذرة كاربون كاربونيل جزيئة أستر اخرى ويتكون بيتا كيتو أستر β- keto ester

$$2CH_3CO_2Et \underset{}{\overset{\ominus OEt}{\rightleftharpoons}} CH_3C(O^{\ominus})=CHCO_2Et$$

$$H-CH_2-C(=O)OEt \underset{-EtOH}{\overset{\ominus OEt}{\rightleftharpoons}} {}^{\ominus}CH_2-C(=O)OEt \longleftrightarrow H_2C=C(O^{\ominus})OEt$$

$$CH_3-C(=O)-OEt + {}^{\ominus}CH_2-C(=O)OEt \longrightarrow CH_3-C(O^{\ominus})(OEt)-CH_2-C(=O)OEt \xrightarrow{-OEt}$$

$$CH_3-C(=O)-CH_2-COOEt \underset{-EtOH}{\overset{\ominus OEt}{\longrightarrow}} CH_3-C(=O)-{}^{\ominus}CH-COOEt \longrightarrow CH_3C(O^{\ominus})=CHCOOEt$$

E- تكاثف بنزوين :- هو تفاعل الديهايدات أروماتية ArCHO بوجود $CN^{\ominus}$ حيث يهجم $CN^{\ominus}$ على ذرة كاربون كاربونيل احدى الجزيئات ويتكون آيون الكاربون السالب ككيان وسطي ويضاف آيون الكاربون السالب الى ذرة كاربون كاربونيل جزيئة أخرى من ArCHO ويتكون 2-هيدروكسي كيتون 2- hydroxyl ketone

$$2ArCHO \xrightarrow{KCN} ArC(=O)-CH(OH)-Ar$$

(a) ArC(O⁻)(H)CN ، (b) ، (2b)

$$ArCHO + {}^{\ominus}CN \rightarrow ArC(O^{\ominus})(H)CN \rightarrow [ArC^{\ominus}(OH)-C\equiv N \leftrightarrow ArC(OH)=C=N^{\ominus}]$$

$$ArCHO + {}^{\ominus}C(OH)(Ar)CN \rightarrow ArCH(O^{\ominus})-C(OH)(Ar)CN \rightarrow ArCH(OH)-C(O^{\ominus})(Ar)CN \xrightarrow{-CN} ArCH(OH)-C(=O)-Ar$$

س :- ماسبب أستخدام $CN^{\ominus}$ في هذا التفاعل ؟

ج :- 1- نيوكلوفيل جيد

2-مجموعة مغادرة جيدة

3- وهو السبب الأهم قدرته على سحب الألكترونات التي ستزيد من حامضية (H)في (a) وتسرع في تكوين آيون الكاربأنيون (b)الذي بوسع مجموعة CN ان تجعله مستقرا من خلال اللاموضعية للشحنة السالبة (b) (2b)

أضافة 4,1 :- وهو أضافة ايون الكاربأنيون الى النظام $\overset{4}{C}=\overset{3}{C}-\overset{2}{C}=\overset{1}{O}$ (نظام غير مشبع متعاقب)

$$R_2C=CH-C(R)=O \xrightarrow{PhMgX} R_2C(Ph)-CH^{\ominus}-C(R)=O \leftrightarrow R_2C(Ph)-CH=C(R)-O^{\ominus}$$

$$\xrightarrow{H_2O} R_2C(Ph)-CH=C(R)-OH \rightleftharpoons R_2C(Ph)-CH_2-C(R)=O$$

1,3-H shift

(Enol form)

(keto form)

الكربنة :- وهو أضافة آيون الكاربأنيون الى الألكتروفيل الضعيف جدا CO_2 ليعطي آيون الكاروكسيلات السالب المقابل - كربنة

$$O=C=O + R^{\ominus} M^{\oplus} \longrightarrow R-C(=O)-O$$



ويحصل هذا التفاعل مع الكيلات أو أريلات أو أستيليدات المعادن الأكثر كهروأيجابية من المغنسيوم وتضم ايضا كواشف كرينارد ويجري التفاعل غالبا بأضافة محلول المركب العضوي المعدني مثل $\overset{\oplus}{M}\ \overset{\ominus}{R}$ في مذيب خامل الى كمية كبيرة من مسحوق CO_2 الصلب وهو طريقة مهمة خصوصا في تحضيرالحوامض الأستيلينية

تفاعل كولب – شمدت :- هوتفاعل فينول مع ثنائي أوكسيد الكاربون في محيط قاعدي (OH) ان أريل كاربأنيون اللاموضعي يتحد مع كاربون ثنائي اوكسيد الكاربون

OH + CO_2 $\xrightarrow{\overset{\ominus}{OH}}$ OH, $CO_2^{\ominus}$

2-hydroxybenzoate

O—H, $\overset{\ominus}{OH}$, $\overset{\ominus}{O}$, O, H

phenoxide anion

O, H, +, O=C=O, O, H, $CO_2^{\ominus}$, OH, $CO_2^{\ominus}$

عند اجراء التفاعل في محيط قاعدي (NaOH) فأن الناتج هو أورثو هيدروكسي بنزوات الصوديوم مع كمية قليلة جدا من الأيزومر – بارا ولكن عند اجراء التفاعل في محيط قاعدي KOH (على فينوكسيد البوتاسيوم) فأن الناتج الرئيسي يكون ملح الحامض – بارا (بارا –هيدروكسي بنزوات البوتاسيوم) وأن سبب أفضلية الهجوم على الموقع أورثو فينوكسيد الصوديوم ناتج عن أستقرار الحالة الأنتقالية بواسطة Na^+ في المزدوج الأيوني

$K^+ > Na^+$ الآيون K^+ الموجب هو أكبر وبالتالي يحتمل ان يكون دوره اقل تأثيرا في الأستقرار هذا وبذلك يصبح الهجوم على الموقع بارا اكثر منافسة لقد أستخدم تفاعل الكربنة بصورة واسعة لدراسة ايونات الكاربون السالبة (الكاربأنيونات) من خلال تحسس تكوينها بعد تحويلها الى نواتج مستقرة يمكن تشخيصها فمثلا لوحظ مقدار كبير من ابقاء التوزيع الفراغي في كاربأنيون الألكينيل عند تفاعل المركب (1) مع فلز الليثيوم

$$\text{Me(H)C=C(Br)Me} \xrightarrow{Li} \text{Me(H)C=C}^{\ominus}\text{(Me)}\ Li^{\oplus} \xrightarrow{CO_2} \text{Me(H)C=C(}CO_2^{\ominus}\text{)Me}\ Li^{\oplus}$$

2- تفاعلات الأزاحة (التعويض)

a- نيوكلوفيلات الكاربأنيون

$$(MeCO)_2CH_2 \underset{2)\ RBr}{\overset{1)\ \overset{\ominus}{O}Et}{\rightleftharpoons}} (MeCO)_2CH\text{—}R \quad + Br$$

$$1)\quad Me\text{—}\overset{O}{\overset{\|}{C}}\text{—}\overset{H}{\overset{|}{CH}}\text{—}\overset{O}{\overset{\|}{C}}Me \xrightarrow{\overset{\ominus}{O}Et} Me\overset{O}{\overset{\|}{C}}\text{—}\overset{\ominus}{C}H\overset{O}{\overset{\|}{C}}Me$$

$$2)\quad Me\overset{O}{\overset{\|}{C}}\text{—}\overset{\ominus}{C}H\overset{O}{\overset{\|}{C}}Me \xrightarrow{R\text{—}Br} Me\overset{O}{\overset{\|}{C}}\text{—}\overset{R}{\overset{|}{C}}H\overset{O}{\overset{\|}{C}}Me \quad + \quad \overset{\ominus}{Br}$$

b- تفاعل رايمر – ثايمان :- هو عبارة عن تفاعل الفينول مع الكلوروفورم في محيط قاعدي قوي لينتج ساليسيديهايد وهو يشمل أريل كاربأنيون لاموضعي يتكون اريل كاربأنيون لاموضعي وكذلك $\overset{\ominus}{C}Cl_3$ بفعل القواعد القوية على الفينول و$CHCl_3$ على التوالي و $\overset{\ominus}{C}Cl_3$ يتفكك بسرعة الى ccl_2 الذي هو اليكتروفيل شديد النقص للألكترونات ويهاجم الحلقة الأرومانية

Na
O
O
C=O
H

$\overset{+}{Na}$ < $\overset{+}{K}$

$$C_6H_5OH + CHCl_3 \xrightarrow{OH^-} o\text{-}OHC\text{-}C_6H_4O^-$$

$$H-CCl_3 \xrightarrow[-H_2O]{OH} {}^{\ominus}CCl_3 \xrightarrow{-Cl} CCl_2$$

c- تفاعل كولب – شمدت :سبق وأن ورد في تفاعلات الأضافة

d- هلجنة الكيتونات :- تفاعل الكيتون مع الهالوجين في محيط قاعدي OH يتكون آيون الكاربأنيون كوسطي في هذا التفاعل

$$R-CH_2-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH_2-H \xrightarrow{\ominus OH} \begin{cases} \xrightarrow{2}\!\!\!\!\times\ R-\overset{\ominus}{C}H-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH_3 \longleftrightarrow R-CH=\overset{O^{\ominus}}{\overset{|}{C}}-CH_3 \\ \xrightarrow{1} R-CH_2-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-\overset{\ominus}{C}H_2 \longleftrightarrow R-CH_2-\overset{O^{\ominus}}{\overset{|}{C}}=CH_2 \end{cases}$$

$$R-CH_2-\overset{O^{\ominus}}{\overset{|}{C}}=CH_2 + Br-Br \longrightarrow RCH_2\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH_2Br + Br$$

$$R-CH_2-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CHBr(H) \xrightarrow{\ominus OH} \begin{cases} \xrightarrow{2}\!\!\!\!\times\ R-\overset{\ominus}{C}H-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH_2Br \longleftrightarrow R-CH=\overset{O^{\ominus}}{\overset{|}{C}}-CH_2Br \\ \xrightarrow{1} R-CH_2-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-\overset{\ominus}{C}HBr \longleftrightarrow R-CH_2-\overset{O^{\ominus}}{\overset{|}{C}}=CHBr \end{cases}$$

$$RCH_2\overset{O}{\overset{\|}{C}}CHBr \xrightarrow{Br_2} RCH_2\overset{O}{\overset{\|}{C}}CHBr_2 \xrightarrow[2)\ Br_2]{1)OH} RCH_2\overset{O}{\overset{\|}{C}}CBr_3 \xrightarrow{\ominus OH} RCH_2\overset{O^{\ominus}}{\overset{|}{\underset{OH}{\underset{|}{C}}}}CBr_3 \longrightarrow$$

$$HCBr_3 + RCH_2\overset{O}{\overset{\|}{C}}O^{\ominus} \longleftarrow \overset{\ominus}{C}Br_3 + RCH_2\overset{O}{\overset{\|}{C}}OH$$

3- أعادة الترتب :-

أعادة ترتب حامض البنزويك :- أكسدة البنزوين تؤدي الى تكوين البنزل Benzil

$$PhH\overset{OH}{\overset{|}{C}}-\overset{O}{\overset{\|}{C}}Ph \xrightarrow{[o]} Ph\overset{O}{\overset{\|}{C}}-\overset{O}{\overset{\|}{C}}Ph$$

Benzoin Benzil

والبنزل يعاني من أعادة ترتب في محيط قاعدي (OH) ليكون الآيون السالب لحامض الفا هيدروكسي -α hydroxy Bezilate anion

$$Ph_2\overset{OH}{\overset{|}{C}}-CO_2^{\ominus}$$



PhCOCOPh $\underset{}{\overset{OH}{\rightleftharpoons}}$ $Ph_2C(OH)-CO_2$

Rearrangement

انتقال -2,1 لمجاميع أريل من ذرة كاربون

مثال تفاعل الصوديوم مع الكلوريد

$Ph_3-C-CH_2Cl \xrightarrow[base]{Na} Ph_2(Ph)C-\overset{\ominus}{C}HNa \xrightarrow{Rearr} Ph_2-\overset{\ominus}{C}(Na)-CH_2(Ph) \xrightarrow{ROH} Ph_2CH-CH_2Ph$

$\downarrow CO_2$

$Ph_2C(O_2C^{\ominus})-CH_2Ph\ \ Na^{\oplus}$

أنتقالات -2,1 لمجاميع الكيل من كاربون الى كاربون حاملة للشحنة السالبة (كاربون الكاربأنيون) لاتحصل لكن أنتقال -2,1 لمجاميع ألكيل من ذرات أخرى مثل O,S,N الى ذرات الكاربأنيونات هي معروفة (أعادة ترتب ستيفس)

أنتقال -2,1 لمجاميع الكيل من N الى كاربأنيون

$\overset{\ominus}{C}-N$

$Me_3NCH_2Ph \xrightarrow{PhLi} Me_2N(Me)CHPh$

$Me_2\overset{\oplus}{N}(Me)CH_2Ph \xrightarrow{\overset{\ominus}{Ph}\overset{\oplus}{Li}} Me_2\overset{\oplus}{N}(Me)\overset{\ominus}{C}HPh \longrightarrow Me_2\ddot{N}CH(Me)Ph$

أنتقال 2,1- لمجاميع الكيل من S الى كاربأنيون

$MeS(CH_2Ph)CH_2COPh \xrightarrow{\overset{\ominus}{OH}} Me\overset{\oplus}{S}CH(Ph)COPh$

$Me\overset{\oplus}{S}(CH_2Ph)CH_2COPh \xrightarrow{\overset{\ominus}{OH}} Me\overset{\oplus}{S}(CH_2Ph)\overset{\ominus}{C}HCOPh \longrightarrow Me\ddot{S}CH(CH_2Ph)COPh$

أنتقال 2,1- لمجاميع الكيل من O الى كاربأنيون

$MeOCH_2Ph \xrightarrow{PhLi} OCH(Me)Ph$

$MeOCH_2Ph \xrightarrow[-PhH]{\overset{\ominus}{Ph}\overset{\oplus}{Li}} Me-O-\overset{\ominus}{C}HPh \longrightarrow \overset{\ominus}{O}-CH(Me)Ph$

أعادة ترتب فافورسكي Favoiski rearrangement

أعادة ترتب محفزة بالقاعدة تشمل أنتزاع 3,1- وتكوين بروبانون حلقي وسطي ويعاني البروبانون الحلقي الوسطي بعد ذلك من أضافة (OH)ثم فتح الحلقة لتكوين الكاربأنيون الأكثر أستقرار ثم يعقب بعد ذلك أستبدال بروتون وتكوين آيون الكاروكسيلات السالب المعاد ترتبه كناتج أخير

$$PhCH_2\overset{O}{\overset{\|}{C}}CH_2Cl \xrightarrow{\overset{\ominus}{OH}} PhCH_2CH_2CO_2^{\ominus}$$

Ph—CH(H)—C(=O)—H₂C—Cl →(OH⁻) Ph—C̄H—C(=O)—H₂C—Cl →(-Cl) Ph—CH(H)—C(=O)—CH₂ (cyclopropanone) →(OH⁻) Ph—CH—C(OH)(O⁻)—CH₂ → PhC̄H—CH₂—C(=O)OH → PhCH(H)—CH₂—CO₂⁻

س :- مالفرق بين الأضافة النيوكلوفيلية والأضافة الألكتروفيلية ؟

ج :- الأضافة النيوكلوفيلية

—C=C—C=O + Z: → —C(Z)—C⋯C⋯O (⊖)

الأضافة الألكتروفيلية

—C=C—C=O + H⊕ → —C⋯C⋯C—O—H (⊕)

عند تفاعل محلول NaCN المائي مع كيتون غير مشبع من نوع الفا ، بيتا α , β-unsaturated ketone

$$\overset{5}{CH_3}-\overset{4}{C}(CH_3)=\overset{3}{CH}-\overset{2}{C}(=O)-\overset{1}{CH_3}$$

فيضاف آيون السيانو (CN) ليس الى C_2 بل الى C_4 (أو β –C) أن الأنيون القاعدي CN يضاف الى الآصرة المزدوجة C=C للكاربونيلات الغير المشبعة (الألدياد أو الكيتون) لتكوين وسطي مستقر

$Z = CN^{\ominus}$, $\ddot{N}H_3$, $R\ddot{N}H_2$, $\ddot{N}H_2-OH$

س) ماناتج تفاعل Crotonic acid مع Phenyl hydrazine ؟

$CH_3-CH=CH-COOH + \ddot{N}H_2-\ddot{N}H-C_6H_5 \rightarrow CH_3-CH(NH-NH-C_6H_5)-\overset{\ominus}{C}H-COOH \rightarrow$ (pyrazolidinone ring: H_3C, H, C_6H_5)

إضافة مايكل Michael addition :- هو تفاعل إضافة نيوكلوفيلية للكاربأنيون الى مركبات كاربونيل غير مشبعة من نوع α,β-unsaturated

$C_6H_5-CH=CH-CO-C_6H_5$ + $CH_2(COOC_2H_5)_2 \xrightarrow{\text{Pipyrrdine}} C_6H_5-CH(CH(COOC_2H_5)_2)-CH_2-CO-C_6H_5$

Benzalacetophenone diethylmalonate

-: Reactions involving Carbanions

Halogenation of ketones -1

cyclohexanone $+ Br_2 \xrightarrow{H^+}$ 2-bromocyclohexanone $+ HBr$

2- تفاعل Wittig :-

في عام 1954 توصل العالم الألماني wittig George لتحضير الألكينات من مركبات الكاربونيل وذلك بأستبدال أوكسجين الكاربونيل الى المجموعة ($=CRR^-$) يتضمن التفاعل الهجوم النيوكلوفيلي على كاربون الكاربونيل بوساطة ييلدات لتكوين بيتاين betaine والذي يعاني حذف لتكوين الناتج

$$>C{=}O + Ph_3P{=}C(R')-R \longrightarrow -C(O^-)-C(R')(PPh_3)-R \longrightarrow -C{=}C(R')-R + Ph_3PO$$

Carbonyl — Ylide — Betaine — Alkene — triphenylphosphine oxide

أمثلة :-

$$(C_6H_5)_2C{=}O + Ph_3P{=}CH_2 \longrightarrow (C_6H_5)_2C(O^-)-CH_2(\overset{+}{P}Ph_3) \longrightarrow (C_6H_5)_2C{=}CH_2 + Ph_3PO$$

methylenetriphenyl phosphorane — ethene-1,1-diyldibenzene

$$C_6H_5CHO + C_6H_5CH{=}CH-CH{=}PPh_3 \longrightarrow C_6H_5CH(O^-)-CH(\overset{+}{P}Ph_3)-CH{=}CHC_6H_5 \longrightarrow$$

$$C_6H_5CH{=}CH-CH{=}CHC_6H_5$$

1,4-diphenylbuta-1,3-diene

يتم إجراء التفاعل تحت شروط معتدلة وأن موقع (C=C) أينما كان يحصل التفاعل إن مركبات الكاربونيل المعوضة لها تأثير على سرعة التفاعل وأن (Ylide) هو الذي يعطي الناتج النهائي لأنه وسطي كلما يستقر كلما يعطي ناتج أسرع وأفضل ، ان يليدات الفسفور phosphorus ylides له تراكيب هي

$$Ph_3P{=}C(R')-R \qquad Ph_3\overset{+}{P}-\overset{\ominus}{C}(R')-R$$

حيث تظهر شحنة سالبة على الكاربون (Carbanion) ويسلك كنيوكلوفيل يهاجم كاربون الكاربونيل (إضافة نيوكلوفيلية) ويتم تحضير Ylides بعمليتين الأولى هي الأضافة النيوكلوفيلية على هاليد الألكيل ثم استخلاص بروتون بواسطة القاعدة

$$R-CH(R')-X + Ph_3P: \longrightarrow Ph_3\overset{+}{P}-CH(R')-R \xrightarrow{base} Ph_3P{=}C(R')-R$$

triphenyl phosphine — Phosphonium salt — Ylied



القواعد المستخدمة هي الألكوكسيد والقواعد العضوية الفلزية وأستعمال مذيبات مختلفة

$$CH_3Br + Ph_3P: \longrightarrow Ph_3\overset{\oplus}{P}-CH_3\ \overset{\ominus}{Br} \xrightarrow[THF]{phLi} Ph_3P{=}CH_2 + C_6H_6 + LiBr$$

$$H_2C{=}CHCH_2Cl + Ph_3P: \longrightarrow Ph_3\overset{+}{P}-CH_2CH{=}CH_2\overset{\ominus}{Cl} \xrightarrow[DMF]{NaOEt} Ph_3P{=}CH-CH{=}CH_2$$

-: Claisen condensation تكاثف كليزن

طريقة لتحضير الأسترات الكيتونية من نوع -β (Formation of β-keto esters) ان ذرة الهيدروجين الفا α-H في الأستر تشبه α-H الألديهايد أو الكيتون وهي حامض ضعيف لأن مجموعة الكاربونيل الساحبة للألكترونات تجعل α-Hحامض ضعيف يسهل إستخلاصه بواسطة القاعدة ليتكون الوسطي carbanion

$$\underset{\text{Ethylacetate}}{2CH_3COOC_2H_5} + \underset{\text{Sodiumethoxide}}{\overset{\oplus}{Na}\ \overset{\ominus}{O}C_2H_5} \xrightarrow{C_2H_5OH} \underset{\text{sodioacetoacetic ester}}{CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH_2COOC_2\overset{\ominus}{H_5}\ \overset{\oplus}{Na}} \xrightarrow{2C_2H_5OH}$$

$$CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH_2COOC_2H_5$$

Ethylacetoacetate
Acetoacetic ester

الميكانيكية

$$1)\ CH_3COOC_2H_5 + OC_2H_5 \rightleftharpoons C_2H_5OH + \overset{\ominus}{C}H_2CHOOC_2H_5$$

$$2)\ CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OC_2H_5 + \overset{\ominus}{C}H_2COOC_2H_5 \rightleftharpoons CH_3-\underset{OC_2H_5}{\overset{O^{\ominus}}{C}}-CH_2COOC_2H_5 \rightleftharpoons CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH_2COOC_2H_5 + \overset{\ominus}{O}C_2H_5$$

$$3)\ CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH_2COOC_2H_5 + \overset{\ominus}{O}C_2H_5 \rightleftharpoons CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CHCOOC_2\overset{\ominus}{H_5} + C_2H_5OH$$

في الخطوة (1) يستخلص آيون الأيثوكسيد آيون الهيدروجين من ذرة الفا – كاربون (α -C) في الأستر لتكوين كارب أنيون Carbanion الذي يسلك كنيوكلوفيل قوي ومستقر يهاجم كاربون الكاربونيل في الخطوة (2) في جزيئة الأستر الثانية وتكوين الأستر الكيتوني keto ester وآيون الأيثوكسيد ومثلما في تكاثف الدول والتكاثفات الشبيهه به فأن تكاثف كليزن يتضمن هجوم نيوكلوفيلي من قبل carbanion على الكاربون الناقص الكترونيا في مجموعة الكاربونيل

في تكاثف الدول :- الهجوم النيوكلوفيلي من قبل الكاربأنيون يؤدي الى إضافة وهو أساس لتفاعل الألديهايدات والكيتونات

في تكاثف كليزن :- الهجوم النيوكلوفيلي من قبل الكاربأنيون يؤدي الى تعويض وهو أساس لتفاعل مركبات الأسيل Acyl compounds وبعد انتهاء من تفاعل كليزن سنحصل على الأستر acetoacetic وعلى ملح الصوديوم sodioacetoacetic ester

أن ذرة الفا – هيدروجين للأستر α- H acetoacetic ester هو الفا α لمجموعتي الكاربونيل وان تأين α- H هذه يعطي كاربأنيون وسطي ومستقر لأن يجاوره مجموعتي كاربونيل (أي أكثر حامضية من التي تجاوره مجموعة كاربونيل واحدة)

$$H_2C(COOC_2H_5)_2 \underset{}{\overset{\ominus OH}{\rightleftharpoons}} H^+ + \left[HC^{\ominus}(COOC_2H_5)_2 \leftrightarrow \ldots \right] \equiv \left\{ HC(C(=O)OC_2H_5)_2 \right\}^{\ominus}$$

ان تكاثف كليزن للأسترات المختلفة يعطي نواتج ناتجة عن تاين ذرة الفا هيدروجين للأستر α -H وكنتيجة لهذا التفاعل فإن α-C دائما لأحدى الجزيئات تهاجم وترتبط بآصرة سكما مع كاربون كاربونيل الجزيئة الثانية

مثال :-

$$2CH_3CH_2COOC_2H_5 + {}^{\ominus}OC_2H_5 \longrightarrow CH_3CH_2C(=O)-\overset{-}{C}(CH_3)COOC_2H_5 + 2C_2H_5OH$$

$$\xrightarrow{H^+} CH_3CH_2C(=O)-CH(CH_3)COOC_2H_5$$

ethyl 2-methyl-3-oxopentanoate

B-keto ester

تفاعل نوفيناجيل Knoevenagel reaction :-

يتفاعل الأستر (Malonic ester) مع بنزالديهايد بوجود pipyrridine (أمين ثانوي) ليعطي ناتج صيغته الجزيئية $C_{14}H_{16}O_4$

$C_6H_5CHO + CH_2(COOC_2H_5)_2 \xrightarrow{\text{piperidine (NH)}} C_6H_5CH{=}C(COOC_2H_5)_2$

Mech/

1) $CH(H)(COOC_2H_5)_2$ + piperidine (N̈H) ⟶ $\overset{\ominus}{C}H(COOC_2H_5)_2$

2) $C_6H_5CH{=}O$ + $\overset{\ominus}{C}H(COOC_2H_5)_2$ ⟶ $C_6H_5-CH(O^{\ominus})-CH(COOC_2H_5)_2$ $\xrightarrow{\text{piperidine (N̈H)}}$

$C_6H_5-CH(OH)-CH-C(COOC_2H_5)_2 \xrightarrow[\text{heat}]{-H_2O} C_6H_5CH{=}C(COOC_2H_5)_2 \xrightarrow{H_2O}$

$C_6H_5-CH{=}C(COOH)_2 \xrightarrow{\text{decarboxylation}} C_6H_5-CH{=}CH_2$

styrene